

MAGNETIC RECORDING MEDIUM

Patent Number: JP61129733
Publication date: 1986-06-17
Inventor(s): TAKARABE KUNIHIDE; others: 02
Applicant(s): DAINIPPON INK & CHEM INC
Requested Patent: ☐ JP61129733
Application Number: JP19840249907 19841127
Priority Number(s):
IPC Classification: G11B5/708
EC Classification:
Equivalents: JP1823664C

Abstract

PURPOSE:To improve runnability, surface characteristic and sensitivity by forming a magnetic layer contg. non-film-formable vinyl emulsion gel particles having internally small pores on a base.
CONSTITUTION:The magnetic layer contg. the non-film-formable emulsion gel particles having internally small pores is formed on the base, by which the coefft. of friction is decreased and the lubricity, runnability as well as surface characteristic and sensitivity are improved. The non-film-formable vinyl resin emulsion gel particles are formed by pulverizing the non-film-formable emulsion produced by an emulsion polymn. method. Since the particles have internally the small pores, the specific gravity is as low as 0.9-1.1 and the particles are easily concentrated to the surface layer part of the magnetic recording medium. The particles are effective for reforming the surface. The inside of the small pores in the particles may be cavities or may be present with water. The water in the inside evaporates in the stage of drying if the water exists therein. The concn. of the solid content of the non-film-formable vinyl resin emulsion particles is adequately 5-70wt% in general.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-129733

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月17日

G 11 B 5/708

7350-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 磁気記録媒体

⑯ 特 願 昭59-249907

⑰ 出 願 昭59(1984)11月27日

⑱ 発 明 者 財 部 邦 英 泉大津市尾井千原町3-2-506

⑲ 発 明 者 田 畑 道 信 東大阪市楠根1-16-3

⑳ 発 明 者 小 沢 洋 泉大津市松之浜町2-12-34

㉑ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

㉒ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 内部に小孔を有する、ビニル系の非造膜性エマルジョン粒子を含有する磁性層を支持体上に有する磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は内部に小孔を有するビニル系の非造膜性エマルジョン粒子を含有する磁性層を支持体上に有する磁気記録媒体に関する。更に詳細には、磁性層の表面特性が優れ、磁気記録再生装置に於て磁性層が接触通過する際に各種材料との摩擦係数が小さく、潤滑性に優れた磁気記録媒体に関するものである。

(ロ) 従来の技術及び発明が解決しようとする問題点

潤滑性が十分に付与されていない磁気記録媒体は、磁気記録再生装置の接触部分との接触により

磁性層表面が平滑化して、磁性層の摩擦係数が増大する。磁性層の摩擦係数が増大した磁気記録媒体は、特に高湿(相対湿度60%以上)の条件下で磁気記録再生装置における磁気記録媒体の走行接触部分において、微小水滴の介在により膜着現象が生ずる。磁気記録媒体と当該記録再生装置の走行接触部分において膜着が生じた時、走行張力がこの膜着力にまさる場合はスティックスリップ走行を生じ可聴音からなる走行ノイズが発生する。また、スティックスリップ走行を生じた磁気記録媒体の記録信号は、走行方向に周波数変調をきたし正常な記録の再生が困難である。また、記録済み磁気記録媒体において再生時にスティックスリップ走行が生じると、正常な再生が出来ずワウ・フラッタ・ジッター現象などが生じる。また、磁気記録媒体と当該記録再生装置の走行接触部分において膜着が生じた時、膜着力が走行張力にまさる場合は走行が停止して記録再生が不可能となる。当業界においてこれらは“テープ鳴き”と呼ばれ、このような磁気記録媒体や磁気記録再生装置は著

るしく商品価値が劣る。

このテープ鳴きの原因は、磁気記録再生装置において磁気記録媒体走行系の材質や走行張力、走行速度などである。また、磁気記録媒体においては、表面の平滑化や摩擦係数の上昇などが原因している。

磁気記録媒体のこのような表面潤滑性を改良するために多くの固体潤滑剤や液体潤滑剤が使用される。このような潤滑剤の例としては、無機あるいは有機微粉末 (α - Al_2O_3 、グラファイト、シリカ、 Cr_2O_3 、 ZnO 、カーボンブラックなど) や有機界面活性剤 (高級炭化水素化合物、脂肪族アルコール、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸塩、脂肪酸四級塩などが知られ、これら化合物の炭素数は特に制限されず沸点が約100℃以上、融点が約150℃以下の性状のものが好ましく用いられる。) などがある。

しかし、これらの添加物を加えても、かならずしも望ましい特性を有する磁性層を得ることは困難であった。たとえば、これらの添加剤を多量に

本発明は、第1に新規な磁性層用の添加物により摩擦係数を低減し、潤滑性、走行性の優れた磁気記録体を提供するものであり、第2に、磁性層の表面特性が良化された磁気記録体を提供するものであり、第3に、感度の良好な磁気記録体を提供するものであり、第4に、添加物が記録層表面にしみ出さない保存性の良好な磁気記録体を提供するものである。

本発明で用いられる非造膜性ビニル系樹脂エマルジョン粒子は、乳化重合方法で製造された非造膜性のエマルジョンを微粉末化した粒子で、内部に小孔(ミクロポイド)を有するために比重が軽く比重は0.9~1.1、好ましくは0.95~1.05、特に好ましくは0.95~1.02で、磁気記録体の表層部分に凝縮され易く、表面の改質に有効である。

該非造膜性ビニル系樹脂エマルジョン粒子は、内部に小孔(ミクロポイド)を有するコア形状の樹脂粒子を含むもので、粒子の小孔内は空洞であっても、水が存在しても良く、水が存在す

使用すると磁性層の機械的強度が低下する場合があった。磁性層作成後、徐々に添加物が磁性層表面ににじみ出して来る現象が認められることもあった。磁性体の分散も決して満足するべきものではなかった。

例えば、潤滑剤としてトリステアリン酸グリセロールがあるが、テープ鳴き発生に対して有効量を磁性層に添加すると電磁変換特性に悪作用を及ぼしS/Nが低下する。また、別の潤滑剤の例としてパルミチン酸ステアールがあるが、磁気材料用デッキ走行系のステンレス製ガイドボールの走行に対して有効量を磁性層に添加すると、デッキヘッド部においてテープ鳴きが生じてくる。

(4) 発明の構成

本発明者らは、これらの欠点を解決する為に、新規な磁性層用添加物について鋭意研究の結果本発明に至った。すなわち、本発明は新規な磁性層用添加物、つまり内部に小孔を有するビニル系の非造膜性エマルジョン粒子を含有する磁性層を支持体上に有する磁気記録体に関する。

る場合乾燥時内部の水が揮散し、小孔を有する非造膜性ビニル系樹脂粒子が形成される。又、上記粒子は通常0.01~5.0ミクロン、好ましくは0.05~0.5ミクロンの粒子径を有するものであり、その内部の小孔(ミクロポイド)は通常0.002~1.0ミクロン、好ましくは0.005~0.3ミクロンの径を有しているものである。

本発明での非造膜性ビニル系樹脂エマルジョン粒子の固形分濃度は、特に制限されないが、一般に5~70重量%、好ましくは20~60重量%が適当である。かかる量が5重量%未満では隠ぺい性が不充分であり、又、70重量%を超えると製造が困難となる。

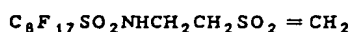
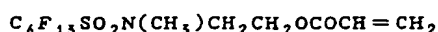
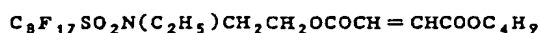
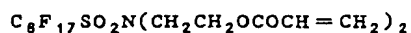
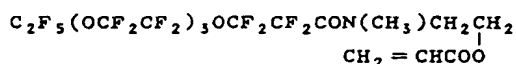
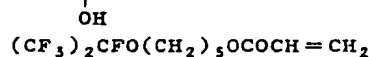
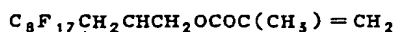
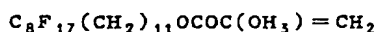
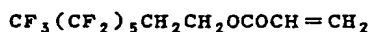
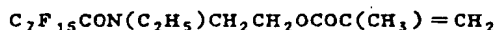
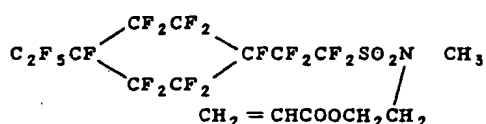
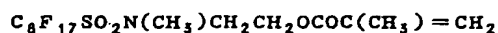
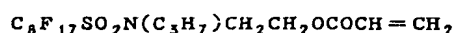
本発明のエマルジョン粒子は、(i)通常の方法で重合性ビニル単量体(A)と多官能性架橋性単量体(B)とを乳化共重合して得られる共重合体エマルジョン(C)0.1~90重量部を種粒子とし、該単量体(A)とは溶解度パラメーターの差が0.1以上である重合性ビニル単量体(D)を99.9~100重量部、多官能性架橋性単量体(E)を0~50重量部乳化重

合することによって得られる隠ぺい性のある非造膜性ビニル系樹脂エマルジョン粒子である。

この方法でつくられるエマルジョン粒子は0.01~5.0 μmである。この方法で用いられる重合性ビニル単量体(A)とは、メチル-、エチル-、プロピル-、n-ブチル-、i-ブチル-、t-ブチル-、n-アミル-、i-アミル-、ヘキシル-、オクチル-、ノニル-、デシル-、ドデシル-、オクタデシル-、シクロヘキシル-、フェニル-もしくはベンジル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリル酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルアテラートもしくは「パーサティック酸ビニル」の如きビニルエステル類；メチル-、エチル-、プロピル-、ブチル-、アミル-もしくはヘキシルビニルエーテルの如きビニルエーテル類；アクリロニトリルの如きビニルシアニド類；塩化ビニルもしくは塩化ビニリデンの如きハロゲン化ビニル類；またはマレイン酸-、フマル酸-もしくはイタコン酸のジアルキルエステルの如き不飽和二塩基酸ジアルキルエステル類、ス

チレンもしくはビニルトルエンの如きオレフィン類；エチレンやブタジエンの如きモノエン類やジエン類、α,β-エチレン性不飽和カルボン酸、ビニルスルホン酸もしくはスチレンスルホン酸の如き不飽和酸類またはそれらの塩類；(メチル)グリシジル(メタ)アクリレートの如きグリシジル化合物；(メタ)アクリルアミドもしくはそれらのN-メチロール化物またはそのアルコキシ化物；ビニルトリクロロシランもしくはビニルトリエトキシシランの如きシラン基含有α,β-エチレン性不飽和単量体；あるいはβ-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの如き水酸基含有α,β-エチレン性不飽和単量体などがあるが、これらは単独で使用できるし、あるいは2種以上を併用することもできる。

また重合性ビニル単量体(A)としては、炭素数3~20のフルオロアルキル基を有するビニル単量体を用いてもよい。フルオロアルキル基を有するビニル単量体の例としては次のものが挙げられる。



多官能性架橋性単量体(B)としては、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート等を挙げることができる。

また重合性ビニル単量体(D)としては、種粒子に用いられる重合性ビニル単量体(A)に対して溶解度パラメーターの差が0.1以上、好ましくは0.1~1.0のものであり、該単量体(A)の中から選択される。勿論、重合性ビニル単量体(D)は2種以上で用いてもよい。尚、溶解度パラメーターは、例えば Small, P.S., J. Appl. Chem., 3, 75(1973)に示される如く、

$$\delta = d \cdot \sum GI / M$$

$$\left(\begin{array}{l} \delta : \text{溶解度パラメーター、} d : \text{比重、} GI : 1 \\ \text{構造の Attraction Constant、} M : \text{分子量} \end{array} \right)$$

で算出される。

該重合性ビニル単量体(D)と共重合可能な多官能性架橋性単量体(B)は種粒子に用いられる多官能性

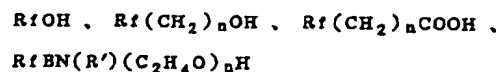
架橋性モノマーと同様のものと差しつかえない。

前記種粒子となる共重合体エマルジョン(C)を製造するのに用いられる多官能性架橋性単量体の使用量は重合性ビニル単量体(A)との合計100重量部中0~50重量部、好ましくは0~30重量部が適当である。また、種粒子形成後に用いられる多官能性架橋性単量体(D)の使用量は重合性ビニル単量体(A)との合計100重量部中0~50重量部が好ましく、特に好ましくは0~30重量部である。尚、かかる多官能性架橋性単量体(D)を使用することにより非造膜性ビニル系樹脂粒子の耐溶剤性が向上するが、その量が50重量部を超える場合には製造が困難になる。

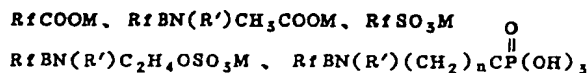
上記非造膜性ビニル系樹脂エマルジョンを製造する際には通常、乳化剤、触媒が用いられる。用いられる乳化剤としては、アニオン型乳化剤、非イオン型乳化剤、カチオン型乳化剤、その他反応性乳化剤、アクリルオリゴマーなど界面活性能を有する物質が挙げられ、これらは1種もしくは2種以上併用することができる。これらのうち、非イオン型およびアニオン型乳化剤が重合中の凝集

物の生成の少いこと、および安定なエマルジョンが得られることから好ましい。非イオン型乳化剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドブロック共重合体等の市販非イオン型乳化剤のいずれもが用いられ、また、アニオン型乳化剤としてはアルキルベンゼンスルホン酸アルカリ塩、アルキルサルフェートアルカリ塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノールサルフェートアルカリ塩等の市販のアニオン型乳化剤のいずれも用いることができる。さらに前記非イオン系乳化剤と共にフッ素系界面活性剤を用いることができる。フッ素系界面活性剤は、分子構造中に疎水基としてフッ素化基を有することを特徴とするもので、代表的なものを以下に示す。

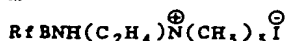
(i) 非イオン系



(ii) アニオン系



(iii) カチオン系

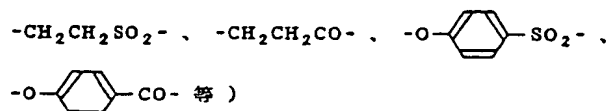


(iv) 両性系



Rf=炭素数1~20のフッ素化脂肪族基、またはフッ素化芳香族基であり、脂肪族基は直鎖状、分枝状、環状のいずれのものでも良い。

B=2価の連結基(例えば-SO₂-, -CO-,



R'=水素原子又は炭素数1~20のアルキル基

M=水素原子又はアルカリ金属

n=1~50の整数

このフッ素系界面活性剤の使用量は、総単量体100重量部当たり、0.1~10重量部程度である。さらに上述のアニオン型乳化剤の代りに、または

併用で水溶性オリゴマーを使用することも可能であり、とりわけポリカルボン酸あるいはスルホン酸塩より成るものが市販されていることから、容易に利用でき、これによりいわゆる、ソープフリー型エマルジョン組成物を得ることも可能である。また、通常、乳化重合においてしばしば用いられる保護コロイドも使用できる。保護コロイドとしては例えばポリビニルアルコール、ヒドロキシエチル、セルロース等の水溶性高分子物質を挙げることができる。これら保護コロイドは乳化重合に用いられると、得られたエマルジョンの粒子径が大きくなり、隔べい性が良好となるが、これら保護コロイドの存在により配合塗膜の耐水性、耐候性が低下するので使用する場合は、総単量体100重量部に対し5重量部以下、好ましくは2重量部以下にすべきである。

尚、乳化剤は種粒子となる共重合体エマルジョン(C)の製造時には必ず用いられるが、その後の重合の際には新たに添加しても若しくは添加しなくてもよく、通常は新たに添加しない方が好ましい。

又、乳化剤の使用量は特に制限されないが、通常単量体100重量部当り0.1～10重量部程度である。

又、触媒としては、乳化重合に一般に使用されるものであれば差しつかえなく、そのうちの代表的なものを挙げれば過酸化水素、過硫酸アンモニウムなどの水溶性無機過酸化物もしくは過硫酸塩；クメンハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどの有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ化合物などであり、これらは1種もしくは2種以上の混合物として用いられる。その使用量は単量体の総重量に対し0.1～2%程度である。

なお、これらの触媒と金属イオンおよび還元剤との併用による一般にレドックス重合法として公知の方法に依ってもよいことは勿論である。

また、前記した各種の単量体は、これを一括して、もしくは分割して、あるいは連続的に滴下して加えてもよく、前記した触媒の存在下に、0～100℃、実用的には30～90℃の温度で重合

定することによっても可能である。

本発明に使用する強磁性微粉末としては、 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co含有の $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、Co含有の Fe_3O_4 、 CrO_2 、Co-Ni-P合金、Co-Ni-Fe合金等、公知の強磁性微粉末が使用でき、具体的には、特公昭44-14090号、特公昭45-18372号、特公昭47-22062号、特公昭47-22513号、特公昭46-28466号、特公昭46-38755号、特公昭47-4286号、特公昭47-12422号、特公昭47-17284号、特公昭47-18509号、特公昭47-18573号等に記載されている。

これらの磁性体は、結合剤100重量部当り50～2000重量部が使用される。磁性体100重量部に対する非造膜性ゲル粒子の添加量は0.01～100重量部、好ましくは0.1～30重量部、更に好ましくは0.5～10重量部である。また製造工程における非造膜性ゲル粒子の添加方法は、強磁性微粉末に含浸させてもよく、また強磁性微粉末をバインダーに分散させる前あるいは後、または基体上に塗布された磁性層に上塗りしてもよ

される。

前述した非造膜性ビニル樹脂エマルジョンは、乾燥することによって容易に微粉末化が可能である。粉末化は一般に行われているエマルジョンの粉末化法で差しつかえなく、例えば133～155℃の温度による噴霧乾燥、50～70℃の温度によるトレイ乾燥（熱風雰囲気中）又は流動床乾燥等で行うことができる。乾燥前のエマルジョンの固型分濃度は20～60重量%程度が好ましい。

得られた非造膜性ビニル樹脂粉末の粒子径は、用いたエマルジョンの粒子径とほぼ同じ0.01～5 μm である、かかる粉末は必要により分散剤とともに水または溶剤に再分散して用いることが可能である。

尚、非造膜性ビニル樹脂エマルジョンのコア形状の樹脂粒子が小孔を有しているかどうかは簡単に確認することができる。例えばそれ自身の透過型および走査型電子顕微鏡でも小孔が確認できるし、塗料配合後の塗膜でも容易に小孔を確認することができる。その他エマルジョンの比重を測

い。また支持体の反磁性層側に塗着させた後、磁性面に転写しても支障がなく、スプレーなどにより噴霧してもよい。また、これらは不連続状態で塗着してもよい。

本発明の磁気記録媒体の表面性の改質のために、潤滑剤として、種々のサイズのカーボンブラック（平均粒径10～1000 μm ）、シリコンオイル、グラファイト、二硫化モリブデン、二硫化タンゲステン、炭素数12～16個の一塩基性脂肪酸と炭素数3～12個の一価のアルコールから成る脂肪酸エステル類、炭素数17個以上の一塩基性脂肪酸と該脂肪酸の炭素数と合計して炭素数が21～23個と成る一価のアルコールから成る脂肪酸エステル等を添加することができる。これらの潤滑剤は結合剤100重量部に対して0.2～20重量部の範囲で添加される。これらについては特公昭43-23889号、特願昭42-28647号、特願昭43-81543号、米国特許第3,423,233号、特公昭47-28043号等に記載されている。

分散剤としてはカプリル酸、カプリン酸、ラウ

リン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リーノール酸、リノレン酸、ステアロール酸等の炭素数12~18個の脂肪酸 ($R_1\text{COOH}$ 、 R_1 は炭素数11~17個のアルキル基)。

前記の脂肪酸のアルカリ金属 (Li、Na、K等) またはアルカリ土類金属 (Mg、Ca、Ba等) から成る金属石鹸；レシチン等が使用される。この他に炭素数12以上の高級アルコール、およびこれらの硫酸エステル等も使用可能である。これらの分散剤は結合剤100重量部に対して1~20重量部の範囲で添加される。

これらの添加剤については、たとえば、特公昭39-28369号、特公昭44-17945号、特公昭48-15001号、米国特許第3387993号、同第3470021号等に開示されている。

本発明に使用されるバインダーとしては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。

熱可塑性樹脂としては軟化温度が150℃以下、

アミノ樹脂、各種の合成ゴム系の熱可塑性樹脂及びこれらの混合物等が使用される。

これらの樹脂は特公昭37-6877号、39-12528号、39-19282号、40-5349号、40-20907号、41-9463号、41-14059号、41-16985号、42-6428号、42-11621号、43-4523号、43-15206号、44-2889号、44-17947号、44-18232号、45-14020号、45-14500号、47-18573号、47-22063号、47-22064号、47-22068号、47-22069号、47-22070号、47-27886号等に記載されている。

熱硬化性樹脂又は反応型樹脂としては塗布液の状態では200,000以下の分子量であり、塗布、乾燥後に加熱することにより、縮合、付加等の反応により分子量は無限大のものとなる。又、これらの樹脂のなかで、樹脂が熱分解するまでの間に軟化又は溶解しないものが好ましい。具体的には例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アル

平均分子量が10,000~200,000、重合度が約200~500程度のもので、例えば塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルアクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステルアクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステルスチレン共重合体、メタクリル酸エステルアクリロニトリル共重合体、メタクリル酸エステル塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステルスチレン共重合体、ウレタンエラストマー、ナイロン-シリコン系樹脂、ニトロセルロース-ポリアミド樹脂、ポリ弗化ビニル、塩化ビニリデンアクリロニトリル共重合体、ブタジエンアクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体 (セルロースアセテートブチレート、セルロースダイアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース等)、スチレンブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、クロロビニルエーテルアクリル酸エステル共重合体、

キッド樹脂、シリコン樹脂、アクリル系反応樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ニトロセルロースメラミン樹脂、高分子量ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、メタクリル酸塩共重合体とジイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、尿素ホルムアルデヒド樹脂、低分子量グリコール/高分子量ジオール/トリフェニルメタントリイソシアネートの混合物、ポリアミン樹脂及びこれらの混合物等である。

これらの樹脂の例示は特公昭39-8103号、40-9779号、41-7192号、41-8016号、41-14275号、42-18179号、43-12081号、44-28023号、45-14501号、45-24902号、46-13103号、47-22065号、47-22066号、47-22067号、47-22072号、47-22073号、47-28045号、47-28048号、47-28922号等に記載されている。

これらの結合剤の単独又は組合わされたものが使われ、他に添加剤が加えられる。添加剤として

は、分散剤、潤滑剤、研磨剤等がある。

研磨剤としては一般に使用される材料で溶融アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、コランダム、人造コランダム、ダイヤモンド、人造ダイヤモンド、サクロ石、エメリー（主成分：コランダムと磁鉄鉱）等が使用される。これらの研磨剤は平均粒子径が0.05～5μの大きさのものが使用され、特に好ましくは0.1～2μである。これらの研磨剤は結合剤100重量部に対して2～20重量部の範囲で添加される。これらについては特願昭48-26749号、米国特許第3,687,725号等に記載されている。

混練、塗布の際に使用する有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸グリコール、モノエチルエーテル等のエステル系；エーテル、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエ

してはエア・ドクターコート、ブレードコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバーロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート等が利用出来、その他の方法も可能であり、これらの具体的説明は朝倉書店発行の「コーティング工学」253頁～277頁（昭和46.3.20発行）に詳細に記載されている。

この様な方法により、支持体上に塗布された磁性層は必要により層中の磁性粉末を配向させる処理を施したのち、形成した磁性層を乾燥する。又必要により表面平滑化加工を施したり、所望の形状に裁断したりして、本発明の磁気記録体を製造する。これらは、たとえば、特公昭40-23625号、特公昭39-28368号、米国特許第3,473,960号、等にしめされている。又、特公昭41-13181号にしめされる方法はこの分野における基本的、且つ重要な技術と考えられている。

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。ここに示す成分、割合、操作順序等は、本

ーテル、ジオキサン等のグリコールエーテル系；ベンゼン、トルエン、キシレン等のタール系（芳香族炭化水素）；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン等の塩素化炭化水素等が任意の比率で使用できる。

磁気記録層を形成するには、上記の組成を任意に組合せて有機溶媒に溶解し、塗布溶液として支持体上に塗布する。

テープとして使用する場合には支持体は厚み25～100μ程度、好ましくは3～40μ程度が良い。素材としてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースダイアセテート等のセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル等のビニル系樹脂類、ポリカーボネート等のプラスチックの他にアルミニウム、銅等の金属、ガラス等のセラミックス等も使用される。

支持体上へ前記の磁気記録層を塗布する方法と

発明の精神から逸脱しない範囲において変更しうるものであることは本業界に携わるものにとって容易に理解されることである。従って、本発明は、下記の実施例に制限されるべきではない。なお、実施例中「部」は「重量部」を示す。

(一) 作用及び効果

而して本発明の内部に小孔を有するビニル系の非造膜性エマルジョンゲル粒子を含有する磁性層を支持体上に有する磁気記録媒体は、走行性のすぐれ、表面特性が良化され、感度が良好でありかつ添加物が記録層表面に滲み出さない特性を有するものである。これらの特性がでる理由としては非造膜性のゲル粒子が内部に小孔を有する真球状のゲル粒子であることに起因していると考えられる。

製造例1～6（A1～A6）、製造比較例1～6（A'-1～A'-6）

〔非造膜性重合体粒子の製造〕

攪拌機、還流コンデンサー、滴下漏斗および温度計を取りつけた反応容器に水100部および乳

化剤5部(花王アトラス株式会社製のエマルゲン120を3部とエマル20Aを2部)を添加し、よく攪拌した。次に反応容器を加熱し、内温を80℃に保ち、*t*-ブチルメタクリレート15部、グリシジルメタクリレート0.5部の混合物および過硫酸アンモニウム0.25部と水5部の混合物を約1時間で注入して反応せしめ、さらに1時間熟成した。その後内温を80℃に保ち、*p*-メチルステレン84部、グリシジルメタクリレート0.5部の混合物および過硫酸アンモニウム0.25部と水5部の混合物を約1時間で注入して反応せしめ、さらに熟成を45分間行なった。その後冷却し、25%アンモニア水溶液3.0部を加えpHを8.5に調節した。

得られたエマルジョンを噴霧乾燥機(小型研究開発用モービル・マイナー型、アシザワニロアトマイザー)により流入口温度120~160℃および滴下速度2.0ℓ/hrの条件下で粉末状ゲル粒子A-1を製造した。同様の方法で他のゲル粒子も調製した。

表 1

	非造膜性重合体粒子名	樹脂エマルジョン組成					T _g ℃	粒子径 (μm)	マイクロビッド 直径 (μm)	真比重 (solid)	耐熱性 (熱分解 温度)	耐溶 剤性
		第1段反応 モノマー組成	δ ₁	第2段反応 モノマー組成	δ ₂	δ ₁ -δ ₂						
例	A-1	<i>t</i> -BMA/GMA 15 0.5	9.2	<i>p</i> -MSt/GMA 84 0.5	9.4	0.2	102	0.4	0.1~0.2	0.99	○ (367)	○
	A-2	<i>t</i> -BA/St/EGDM 20 20 1	9.1	St/ <i>n</i> -BA/EGDM 50 8 1	9.2	0.1	106	0.10	0.03~0.04	0.97	○ (370)	○
	A-3	MMA/EMA/ <i>t</i> -BMA/KBM-503 20 10 10 0.5	8.7	St/α-MSt/ <i>n</i> -BA/AA/DVB 30 10 10 8 1 0.5	9.5	0.8	77	0.05	0.02~0.03	0.96	○ (325)	○
	A-4	AN/St/ <i>n</i> -BA/EGDM 20 20 10 5	9.6	St/α-MSt/ <i>p</i> -MSt/MAA/DVB 22 10 10 2 1	9.3	0.3	98	0.05	0.02~0.03	0.96	○ (370)	○
	A-5	MMA/AN/AA/EGDM 25 25 1 5	9.6	St/ <i>p</i> -MSt/DVB 30 12 2	9.2	0.4	100	0.05	0.02~0.03	0.96	○ (350)	○
	A-6	MMA/AN/CFAc/AA/EGDM 20 20 10 1 5	8.9	St/ <i>p</i> -MSt/DVB 30 12 2	9.2	0.3	95	0.10	0.03~0.04	0.96	○ (345)	○
比較例	A'-1	<i>t</i> -BMA/ <i>p</i> -MSt/GMA 15 84 1					102	0.05	-	1.15	○ (357)	○
	A'-2	A-1の第1段反応で得たエマルジョンと、A-1の第2段反応で用いるモノマーを反応させて得たエマルジョンとのブレンド					102	0.05	-	1.15	○ (357)	○
	A'-3	<i>t</i> -BA/St/ <i>n</i> -BA/EGDM 28 70 8 2					106	0.02	-	1.15	○ (365)	○
	A'-4	MMA/EMA/ <i>t</i> -BMA/St/α-MSt/AN/BA/AA/KBM-503/DVB 20 10 10 30 10 10 8 1 0.5 0.5					77	0.02	-	1.15	○ (320)	○
	A'-5	AN/St/ <i>n</i> -BA/α-MSt/ <i>p</i> -MSt/MAA/EGDM/DVB 20 42 10 10 10 2 5 1					98	0.02	-	1.15	○ (365)	○
	A'-6	MMA/AN/AA/St/ <i>p</i> -MSt/EGDM/DVB 25 25 1 30 12 5 2					100	0.02	-	1.15	○ (345)	○

実施例1～6，比較例1～8

次の組成物をボールミルに入れ充分混練した後、ポリイソシアネート化合物（商品名「デスモジュールL-75」バイエル社製）20部を加え、均一に混合分散して磁性塗布液を調製した。

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末	300部
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (重量比87:13, 重合度約400)	40部
エポキシ樹脂(エポキシ基含有量 0.56)	30部
非造膜性ゲル粒子 (A-1～6, A'-1～7)	3部
酢酸エチル	250部
メチルエチルケトン	250部

この塗布液をポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布、乾燥した。これらに対する各種物質の摩擦係数、走行回数、表面性について試験を行ない結果を表2に示した。

実施例7～10，比較例9～17

次の組成物をボールミルに入れ充分混練した後、ポリイソシアネート化合物（商品名「デスモジュールL-75」バイエル社製）35部を加え、均一に混合分散して磁性塗料とした。

「デスモジュールL-75」バイエル社製）35部を加え、均一に混合分散して磁性塗料とした。

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末	300部
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (重量比87:13, 重合度約400)	30部
エポキシ樹脂(エポキシ基含有量 0.56)	30部
カーボンブラック <i>m.c.</i> (平均粒子サイズ80 <i>nm</i>)	5部
酢酸エチル	250部
シクロヘキサノン	250部
潤滑剤(A-1～2 公知の物質)	表3に示す量

この磁性塗料をポリエステル基体フィルム表面に塗布乾燥して磁気テープを作製した。走行回数、RF出力(dB)、表面性の試験結果を表3に示した。

比較例の中に潤滑剤を添加しない場合と従来知られている潤滑剤を添加した場合のそれぞれの結果を表3に示す。

表 2

No.	化合物	摩 擦 係 数				走 行 回 数	表面性
		ステ レン	ゴ ム	デル リン	クロ ム メ ッキ		
実施例1	A-1	0.17	0.69	0.12	0.19	>60	○
実施例2	A-2	0.16	0.67	0.11	0.18	>60	○
実施例3	A-3	0.18	0.69	0.14	0.21	>60	○
実施例4	A-4	0.18	0.69	0.13	0.20	>60	○
実施例5	A-5	0.17	0.69	0.12	0.19	>60	○
実施例6	A-6	0.15	0.67	0.10	0.17	>60	○
比較例1	A'-1	0.20	0.71	0.18	0.23	20	△
比較例2	A'-2	0.20	0.71	0.18	0.23	21	△
比較例3	A'-3	0.20	0.71	0.17	0.22	25	△
比較例4	A'-4	0.21	0.73	0.19	0.23	12	×
比較例5	A'-5	0.20	0.72	0.18	0.23	15	×
比較例6	A'-6	0.20	0.71	0.18	0.22	19	△
比較例7	A'-7	0.20	0.72	0.18	0.22	21	○
比較例8	無	0.22	0.74	0.20	0.23	16	○

表 3

サンプルNo.	化 合 物	添 加 量 (部)	走 行 回 数	RF 出力 (dB)	表面性
実施例7	A-1	1	60回以上	+1.4	○
" 8	A-1	10	"	+1.3	○
" 9	A-2	1	"	+1.3	○
" 10	A-2	10	"	+1.2	○
比較例9	トリスアクリン酸グリセロール	1	"	トランプアップが多くなり測定不能	×
" 10	"	10	"	"	×
" 11	ミリスチン酸	1	20回	+0.6	○
" 12	"	10	13回	-2.9	○
" 13	ペルミチン酸ブチル	1	19回	+1.2	○
" 14	"	10	10回	+1.5	○
" 15	シリコン(粘度1000cs)	1	17回	-0.6	○
" 16	"	10	20回	トランプアップが多くなり測定不能	○
" 17	なし	-	16回	0	○

表2, 3の特性の測定方法及び判定方法

摩擦係数：測定条件25℃, 61%RH, 傾板法による $\tan \theta$ の値, 最大静止摩擦係数

走行回数：30℃, 80%RHの条件で繰返し走行を行い、テープ鳴きの発生回数は、2回の測定値の平均値である。

RF出力：4MHzを記録再生した時の出力を相対dBで示した。

表面性：顕微鏡及び目視で判定を行い×印は磁性層表面に異物の多く認められたもので△印は、異物の少し認められたもので、○印は全く異物が認められなかったものである。

表2及び3の本実施例より明らかなように、各種材料の摩擦係数低減のため本発明の小孔を有する非造膜性ゲル粒子が有効である事が明らかである。表3の比較例9～16は従来からの知見による化合物の比較例データであるが、走行回数、S/N表面性を満足していなかった。本実施例7～10から明らかなように本発明の小孔を有する非造膜性

ゲル粒子は各テープ特性に対して極めて満足のいくものであった。

代理人 弁理士 高橋勝利

手続補正書(自発)

昭和59年12月25日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第249907号

2. 発明の名称

磁気記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目3番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川村 茂 邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03) 272-4511 (大代表)

(8876) 弁理士 高橋勝利



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第14頁第8～9行の「ヒドロキシエチル、セルロース」を「ヒドロキシエチルセルロース」と

訂正する。

- (2) 同第23頁第4行の「ダイヤモンド」を「ダイヤモンド」と訂正する。

- (3) 同第25頁第1行の「エア・ドクターコート」を「エアードクターコート」と訂正する。

- (4) 同第26頁第9行の「走行性のす」を「走行性にす」と訂正する。

- (5) 同第28頁表1の比較製造例A'-3の欄

「t-BA/St/a-BA/EGDM

28 70 8 2」を

「t-BA/St/a-BA/EGDM

20 70 8 2」と訂正

する。

(以上)